

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-307908

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月15日

B 29 C 33/40  
// B 29 K 103:08

8415-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 樹脂型の製造法

⑯ 特 願 昭62-143339

⑰ 出 願 昭62(1987)6月10日

⑱ 発 明 者 岳 杜 夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社  
東京工場内⑲ 発 明 者 野 崎 充 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社  
東京工場内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂型の製造法.

## 2. 特許請求の範囲

1 製品マスター又は製品マスターを仮固定してなる表面が離型性を有するモデルを使用して、金属粉体或いは金属繊維を必須成分として含有する熱硬化性樹脂組成物を使用してなる樹脂型の製造法において、該型キャビティを形成する樹脂成分として硬化後のガラス転位温度が100℃以上の付加重合型の熱硬化性樹脂組成物を使用し、少なくとも該モデルの表面に全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維を該熱硬化性樹脂組成物と共に配置し、これを予備硬化もしくは硬化して該モデルを取り除く事を特徴とする樹脂型の製造法.

2 該熱硬化性樹脂組成物(A)中の金属粉体或いは金属繊維が、20~70容量%である特許請求の範囲第1項記載の樹脂型の製造法.

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プラスチックや充填剤入りプラスチック等を圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、真空成形、その他の方法で成形する際に好適に使用される耐クラック性等の改良された樹脂型、鑄造用砂型製造用型等の製法である。

〔従来の技術およびその問題点〕

従来、金属粉体を含む熱硬化性樹脂組成物を使用して樹脂型を製造する方法は、通常、十分に真空脱気した注型用の液状熱硬化性樹脂組成物を準備し、これを製品マスターを含む注型用モデルの上に注ぐ方法や金属コアを用い、注型用モデルと金属コアとの間に注型用の液状熱硬化性樹脂組成物を加圧・圧入などの方法により注入する方法によっていた。

この方法の場合、樹脂型の角や細い形状部分がある場合には、注型樹脂が欠けたり、クラックが入りやすいという欠点があり、特にこの傾向は硬化に高温を必要とする耐熱性に優れた樹脂型の場合には生じ易いものであり、その改良が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、この問題点の解決について鋭意検討した結果、少なくともモデルの表面に全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維を硬化後のガラス転位温度が 100℃以上の熱硬化性樹脂組成物と共に配置して、両者を適宜加熱、加圧して予備硬化もしくは硬化して一体化する方法を見出し本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、製品マスター又は製品マスターを仮固定してなる表面が離型性を有するモデルを使用して、金属粉体或いは金属繊維を必須成分として含有する熱硬化性樹脂組成物を使用してなる樹脂型の製造法において、該型キャビティを形成する樹脂成分として硬化後のガラス転位温度が 100℃以上の付加重合型の熱硬化性樹脂組成物を使用し、少なくとも該モデルの表面に全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維を該熱硬化性樹脂組成物と共に配置し、所望により加熱、加圧し、該熱硬化性樹脂組成物を予備硬化もしくは硬化して該モデルを取り除く事を特徴とする樹脂型の

た型キャビティ部とその周囲とからなり、適宜離型剤を塗布したものである。周囲の材料としては、製品マスターと同一のものでよいが、好適には、硬化性の石膏、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、光硬化性のシリコン樹脂、アクリル樹脂などを使用するのが簡便である。

(b)、熱硬化性樹脂組成物：

付加重合型の熱硬化性樹脂組成物としては、硬化後のガラス転位温度が 100℃以上、好ましくは 120℃以上で、その使用方法にもよるが、融点或いは軟化点が 100℃以下、特に、80℃以下のもの又は溶剤溶液である。具体的な樹脂としては、シアナト樹脂（特公昭41-1928、同45-11712、同44-1222、DE-1,190,184、USP-4,578,439等）、シアン酸エステルエポキシ樹脂（特公昭46-41112等）、シアン酸エステルマレイミド樹脂、シアン酸エステルマレイミドエポキシ樹脂（特公昭54-30440、同52-31279、USP-4,110,364等）などのシアン酸エステル系樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、そ

製造法であり、好ましい実施態様においては、該熱硬化性樹脂組成物中の金属粉体或いは金属繊維が、20～70容量%であるものを使用するものである。

以下、本発明の構成について説明する。

本発明の使用材料および装置としては、下記のもものが挙げられる。

(a)、製品マスター並びにモデル：

製品マスターとは目的成形品そのもの、又は目的成形品と同型のもので、材料としては、80℃程度の温度まで耐え、好適には加圧する場合の変形にも耐える強度のあるものであれば特に限定されないものであり、乾燥木材、合成木材、石膏、ABS樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、鉄、アルミニウム、銅その他如何なるものでもよいが、加工性が良好な木材、石膏、樹脂などの材料が好ましい。

また、モデルとは製品マスターそのものを使用する場合もあるが通常は、製品マスターを装着し

の他の多官能性エポキシ化合物を使用してなる多官能エポキシ樹脂；多官能性マレイミドとエポキシ化合物やイソシアネート化合物等とを主成分とする変性マレイミド樹脂；イソシアネート化合物とエポキシ化合物とを主成分とするイソシアネートオキサゾリドン樹脂（特開昭55-75418号等）などが好ましいものとして挙げられ、その他として変性1,2-ポリブタジエン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂などが例示される。

本発明の金属粉体或いは金属繊維としては、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、その他の金属類及びこれらの混合物であり、金属粉体或いは金属繊維の配合量は通常20～70容量%の範囲から選択される。

これらには適宜樹脂の粘度を調製するための低分子量熱硬化性樹脂モノマー類、可撓性賦与剤としてゴム質重合体や非晶性の樹脂類、増粘剤、消泡剤、界面活性剤など、更に、シリカ、ボロンナイトライド、ウォラストナイト、タルク、酸化パラジウム、酸化銅、酸化マグネシウムなどの無機

粉体やアルミナ繊維、シリカ繊維、カーボン繊維などの繊維状を混合してもよいものである。

この組成物としては、100℃以下の温度において液状からペースト状〜ねりつち状の無溶剤のもの並びに溶剤溶液とがあり、後記全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維の項で説明する如く、適宜使用することが出来るものである。

又、本発明において、無溶剤の液状乃至ペースト或いはねりつち状の熱硬化性樹脂組成物として使用する場合は、樹脂組成物とその硬化剤組成物からなる予め調製された二液性の樹脂組成物として用いることも好ましい態様の一例である。例えばシアン酸エステル樹脂又はシアン酸エステルマレイミド樹脂組成物に、この樹脂の硬化剤もしくは硬化触媒とならない金属粉体とを必須成分とする常温〜100℃以下の温度で液状の樹脂組成物（樹脂組成物Ⅰ）を調製し、これに該シアン酸エステル系樹脂組成物の硬化剤となる金属を含む例えばエポキシ樹脂組成物（硬化剤組成物Ⅱ）を常温から100℃以下の温度範囲で混合して注型用の

物の無溶剤液状或いは溶剤含有の組成物をモデルの表面に薄く刷毛塗りなどで塗布し、これに繊維を配置するか、不織布を所望の形状に裁断等したものを配置し、適宜乾燥し、再び熱硬化性樹脂組成物を刷毛、吹きつけ等で塗布し、適宜乾燥して配置する方法；不織布を所望の形状に裁断等して配置するか、短繊維を配置し、この上から液状熱硬化性樹脂組成物又は溶剤入りの熱硬化性樹脂組成物を刷毛、吹きつけ等で全面に渡って塗布、必要に応じて乾燥する方法；不織布や綿状短繊維に熱硬化性樹脂組成物を溶剤で希釈して又はそのまま含浸し、適宜乾燥して「B-stage」化していない樹脂含浸基材とし、加温或いは加熱下に密着させる方法などいずれの方法でもよい。

また、上記の塗布後、或いは注型中に真空吸引して脱泡することも好ましく、適宜採用されるものである。

(d)、金属コア、樹脂ベース、金属インサート、目止め剤、離型剤、カップリング剤等のその他助材：

組成物を調製し使用する方法が好適である。この場合には組成物の調製は真空吸引下で行うか、または攪拌下に真空吸引して脱気することが好ましい。

(c)、全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維：

全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維とは、p-フェニレンジアミン、1,3-ジアミノベンゼン、3-アミノフェニル-4'-アミノフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸とを原料として重縮合してなる全芳香族ポリアミドからなるものであり、チップ繊維、綿状短繊維、不織布などの形で使用するものである。

上記のモデルの表面に全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維を上記熱硬化性樹脂と共に配置する方法としては、特に限定はないが好適には、該熱硬化性樹脂組成物と全芳香族ポリアミド繊維との無溶剤液状或いは溶剤含有の組成物を調製しこれをモデルの表面に刷毛塗り、吹き付け塗装などし、適宜乾燥して配置する方法；熱硬化性樹脂組成

大型の成形型、強度を必要とする型などの場合適宜金属、硬化した樹脂などからなる芯材をもちいる。

孔、突出し部、その他の狭い面積を有する部分、射出成形型の場合のスプルー部などは樹脂のみでは強度が不足するので、金属インサートを用いることも出来る。

木型などを使用し、表面の凹凸模様等が不必要な場合などには目止め剤を使用し、表面を整面し、離型のために離型剤を使用する。

又、用いる熱硬化性樹脂組成物の補助成分によっては金属、その他との接着性が劣る場合もあり、適宜、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの接着用補助剤を使用する。

(e)、型製造用補助材：

通常は、加圧・加熱下に予備硬化させるのでそのための加熱・加圧用機器を必要とする。また、加熱・加圧を真空バック中やオートクレーブ中などで行うことは、空隙などの発生を防ぐために好ましいものであり、それらの機器を適宜用いる。

(f)、乾燥器又は炉：

樹脂型の予備硬化や硬化に使用する。

(g)、型組み立て用の補助材：

樹脂型固定用の鉄、鉄合金、アルミニウム合金などで作成された金型枠（ダイセット又はモールドベース）を通常補助材として用いる。

上記に説明したものを使用して本発明の樹脂型を製造するものである。

以上、本発明の樹脂型の製造法について説明したが、本発明の方法は、少なくともモデルの表面に全芳香族ポリアミド不織布或いは繊維を固定したものを使用することにより、欠け、クラックの発生などが起こらなくすることを特徴とするものであり、モデルその他の作成方法、その他特に限定されるものではない。

更に、製造した樹脂型の表面に更に硬質ニッケルメッキ等の仕上げをする事なども適宜目的に応じて採用されるものである。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を説明する。尚、実

なる粘度 300～800 PS (at 40～60℃) の無溶剤の液状熱硬化性樹脂組成物（以下、樹脂(a)と記す）を調製した。

モデルを仮接着したアルミニウム板の周囲を高さ60mmのABS板で囲み、ついでモデル及びアルミニウム板の上に綿状の全芳香族ポリアミド繊維（商品名；テクノーラ T-320、長さ 6mm、チョップトストランド高強力アラミド繊維、帝人製）を 0.1g/cm<sup>2</sup>の割合でのせた後、50℃に加温した樹脂(a)を高さ50mmに注型し、50℃に保ちつつ、10mmHgの真空で30分間脱泡した後、80℃で 3時間加熱し、アルミニウム板及び製品マスターを予備硬化した樹脂から取り除いた。

次に、製品マスター及び予備硬化した樹脂型の表面を清掃し、製品マスターを予備硬化した樹脂型にはめこみ、同様に離型剤を塗布してモデルとする他は上記の工程を繰り返し反対面の予備硬化した樹脂型を得た。

上記で得た予備硬化した樹脂型を更に 170℃で 8時間後硬化して樹脂型を得た。

施例中の「部」「%」等は特に断らない限り重量基準である。

実施例 1

化学修飾してなる木粉入り ABS 樹脂を切削加工し、裏面は平面に、表面に凹凸の高さ 1～5 mm、巾 2～10mmの範囲で順次代えた縞模様を半々に仕上げた 500mm(L) × 200mm(W) × 20mm(D) の直方体を作成し、製品マスターとし、これを厚み10mmで 600mm(L) × 300mm(W) のアルミニウム板の中央部に仮接着し、製品マスター及びアルミニウム板の表面に離型剤（米国フリーコート社製、商品名；フリーコート44）を塗布し、モデルを作成した。

2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン 23部、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン 3部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名；エピコート 828、エポキシ当量 184～194、油化シェルエポキシ製） 3部、150メッシュ銅粉体 15部及び 150メッシュのアルミニウム粉体 55部を主成分とし、その他触媒、消泡剤などを配合して

以上の工程で樹脂型エッジ部には欠けは全く発生せず、また得られた樹脂型を 170℃に加熱後、水中に入れ急冷しても亀裂の発生は無かった。また、この樹脂型の硬化した樹脂のガラス転位温度は 240℃であった。

上記で得た一対の樹脂型にガイドピン、樹脂注入口及びロックアウトピンなどの補助具を取りつけダイセットに固定して射出成形用の型を得た。

この樹脂型を使用して、ポリカーボネート樹脂を射出圧力 900kg/cm<sup>2</sup>、射出温度 280℃で 100ショット射出成形したが、樹脂型表面に亀裂などの異常の発生は全く見られなかった。

比較例 1

実施例 1 において、全芳香族ポリアミド不織布を配置しない他は同様としたところ、ポリカーボネート成形時にクラックが発生した。

実施例 2

木粉入り ABS に代えて硬質ポリウレタン製の製品マスターを用いて実施例 1 と同様の製品マスターを得、同様にしてモデルとした。



硬化性樹脂組成物として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名；エピコート 152、油化シェルエポキシ<sup>(株)</sup>製、エポキシ当量 172～179、粘度 14～20PS/52℃）97部、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール 3部、150 メッシュのアルミニウム粉体 150部を主成分とし、その他触媒、消泡材などを配合して粘度 400～800 PSの無溶剤液状熱硬化製樹脂組成物（以下、樹脂(b)と記す）並びにクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（商品名；ECN 1273、チバガイギー<sup>(株)</sup>製、融点 73℃）97部、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール 3部、150 メッシュのアルミニウム粉体 150部を主成分とし、その他触媒、消泡材などを配合しアセトンを溶媒として粘度 200～400PS(室温)の熱硬化製樹脂組成物溶液（以下、樹脂溶液(c)と記す）を調製した。

全芳香族ポリアミド不織布（商品名；MPP-20、厚み50 $\mu$ m、重量20g/m<sup>2</sup>、三菱製紙<sup>(株)</sup>製）を平板の上に置き、温度60℃で樹脂(b)を厚み 0.1mmで流しこみ、加熱して予備反応を促進して、室温下「

同様の離型剤を塗布してモデルとして、上記と同様の工程を繰返し、反対面の予備硬化した樹脂型を得た。

上記で得た予備硬化した樹脂型より、製品マスターを取り除き 175℃で10時間後硬化し、3時間かけて室温まで冷却した。このとき、樹脂型に亀裂等の発生は全く見られず、又、得られた樹脂型を 180℃まで加熱後、放冷しても亀裂の発生はなかった。この樹脂型のガラス転位温度は 155℃であった。

上記で得た一対の樹脂型にガイドピン、樹脂注入口及びロックアウトピンなどの補助具を取りつけダイセットに固定して射出成形用の型を得た。

この樹脂型を使用して、ポリカーボネート樹脂を射出圧力 900kg/cm<sup>2</sup>、射出温度 280℃で 100ショット射出成形したが、樹脂型表面に亀裂などの異常の発生は全く見られなかった。

#### 実施例 3

実施例 2 において、モデル表面全面に配置する全芳香族ポリアミド不織布に代えて、実施例 1 と

ねりつち」状の組成物シート（以下、シート(b)と記す）を調製した。

次に、60℃下でモデルの表面全面に樹脂溶液(c)を厚み 0.5～0.2 mmで刷毛塗りした後、全芳香族ポリアミド不織布の四角部を一部重複するように裁断して配置し、上記した樹脂溶液(c)を全面に塗布し、縞模様形成部分に真鍮製のインサートを置き、再度樹脂溶液(c)を塗布し、80℃で 3時間加熱した後、室温に冷却した。

他方、内面 600mm(L) × 300mm(W) × 40mm(H)の厚み10mmのアルミニウム板製の枠を平板の上に置き、内面全面に離型剤を塗布し、シート(b)を 5枚重ねた後、樹脂(b)を高さ約20mm注入した後、上記で得た全芳香族ポリアミド不織布を配置したモデルを注入した樹脂(b)と接するように重ね合わせ、温度を60℃に挙げて押しつけて余分の樹脂を枠周囲に溢れ出させた後、そのまま暫く放置した後更に温度80℃で 6時間保持し、予備硬化させた。

予備硬化後、モデルを取り外し、予備硬化した樹脂及び製品マスター表面を清掃した後、上記と

同様の全芳香族ポリアミド繊維を 0.1g/cm<sup>2</sup>の割合で使用し、80℃で 3時間の加熱に代えて、80℃で 20分間の加熱とする他は同様にして全芳香族ポリアミド繊維を配置したモデルを製造した。

このモデルを使用する他は、実施例 2 と全く同様にして良好な樹脂型を得た。

#### 実施例 4

実施例 1 において、綿状の全芳香族ポリアミド繊維を配置する方法に代えて、下記の接着剤用の熱硬化性樹脂組成物を含浸してなる全芳香族ポリアミド不織布基材を用い、これをモデルの表面に樹脂(a)を塗布したものに、温度60～80℃で圧着することを除き、樹脂(a)のモデル表面への塗布、注型などの操作は同様として良好な樹脂型並びに成形品を得た。

全芳香族ポリアミド不織布基材の調製：

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 750部を 160℃で 4時間予備反応させてプレポリマー化し、これに非晶性熱可塑性飽和ポリエステル樹脂（商品名；ポリエステル LP 035、日本合成化

学工業(株)製、末端基数より算出される数平均分子量 16,000、水酸基価 6mg KOH/g) 50部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (商品名; エピコート 828、エポキシ当量 184~194、油化シェルエポキシ(株)製) 200部を加え、オクチル酸亜鉛 0.3部を加えて 80℃ に加熱し、全芳香族ポリアミド不織布上に塗布し、80℃ で 5 分間乾燥して樹脂量 85%、樹脂の融点 40℃ の不織布基材を調製した。

〔発明の作用および効果〕

上記実施例、比較例から明瞭な如く、本発明の樹脂型の製造法によれば、欠けが極めて発生し易い、角、細線パターンに於ける欠けの発生も大幅に解消され、また、大型の樹脂型を製造した場合にも樹脂型表面にクラックの発生がないものであり、耐熱性に優れた簡易型が容易に製造出来るものであり、簡易型の分野に於ける工業的意義は極めて高いものである。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
代理人 弁理士 (9070) 小堀 貞文